

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006 年 5 月 11 日 (11.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/049106 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 23/28 (2006.01) C09D 11/02 (2006.01)  
C08K 5/29 (2006.01) C09D 123/28 (2006.01)  
C08K 5/521 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/019925
- (22) 国際出願日: 2005 年 10 月 28 日 (28.10.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-318850 2004 年 11 月 2 日 (02.11.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 有限会社  
フロント研究所 (FRONT LABORATORY CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒5770849 大阪府東大阪市三ノ瀬二丁目 3 番  
1 6 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉川 進一  
(YOSHIKAWA, Shinichi) [JP/JP]; 〒5770849 大阪府  
東大阪市三ノ瀬二丁目 3 番 1 6 号 有限会社フロ  
ント研究所内 Osaka (JP). 坂口 好生 (SAKAGUCHI,  
Yoshinary) [JP/JP]; 〒5770849 大阪府東大阪市三ノ  
瀬二丁目 3 番 1 6 号 有限会社フロント研究所内  
Osaka (JP). 船津 繁義 (FUNATSU, Shigeyoshi) [JP/JP];  
〒5770849 大阪府東大阪市三ノ瀬二丁目 3 番 1 6 号  
有限会社フロント研究所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可  
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION, COATING MATERIAL, RESIN SOLUTION, URETHANE RESIN COATING MATERIAL, ADHESIVE AND PRINT INK

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、塗料、樹脂溶液、ウレタン系樹脂塗料、接着剤及び印刷インキ

(57) Abstract: Disclosed is a resin composition improved in adhesion to a synthetic resin surface, especially to a polyolefin resin surface. The resin composition is characterized by containing 100 parts by weight of a chlorinated polyolefin having a chlorine content of 10-50% by weight, 0.01-10 parts by weight of tris(isocyanatophenyl)thiophosphate and 2-40 parts by weight of an organic diisocyanate compound. By adding this resin composition to a general purpose coating material, there can be obtained a coating material which is capable of forming a resin coating film having excellent adhesion to a synthetic resin surface, especially to a polyolefin resin surface.

(57) 要約: 本発明は、合成樹脂、特に、ポリオレフィン系樹脂の表面への付着性を改善する樹脂組成物を提供する。本発明の樹脂組成物は、塩素含有率が 10～50 重量%である塩素化ポリオレフィン 100 重量部、トリス (イソシアネートフェニル) チオホスフェート 0.01～10 重量部及び有機ジイソシアネート化合物 2～40 重量部を含有することを特徴とし、この樹脂組成物を汎用の塗料に添加することによって、合成樹脂、特にポリオレフィン系樹脂の表面への付着性に優れた樹脂塗膜を形成することができる塗料を得ることができる。



WO 2006/049106 A1

## 明 細 書

樹脂組成物、塗料、樹脂溶液、ウレタン系樹脂塗料、接着剤及び印刷インキ

### 技術分野

[0001] 本発明は、合成樹脂、特に、オレフィン系樹脂の表面への付着性を改善する樹脂組成物並びにこの樹脂組成物を用いた樹脂溶液、塗料、接着剤及び印刷インキに関する。

### 背景技術

[0002] 今日、合成樹脂は、生産性が高く種々の形状に容易に成形することができると共に軽量性や防錆性にも優れていることから、自動車部品、電器製品、建築材料などの種々の用途に幅広く用いられている。特に、エチレン系樹脂やプロピレン系樹脂などのオレフィン系樹脂は、成形性、耐薬品性、絶縁性などに優れていることから、上記用途をはじめとして広範囲に用いられている。

[0003] ところが、ウレタン系樹脂やアクリル系樹脂などの極性を有する合成樹脂とは異なり、オレフィン系樹脂は非極性、結晶性であることから、その表面への塗装や接着が困難であるといった問題点があった。

[0004] そこで、特許文献1には、メチルメタクリレートを含む70重量%以上含有するアクリル系単量体と、塩素化度20～40である塩素化ポリオレフィンとの重量比が所定範囲内で、上記アクリル系単量体を上記塩素化ポリオレフィンの存在下で重合して得られる被覆用組成物が提案されている。

[0005] しかしながら、上記被覆用組成物から形成された塗膜は、可撓性が不足していると共にオレフィン系樹脂との密着性が充分ではなく、層間剥離を生じるといった問題があった。

[0006] 特許文献1:特開昭58-71966号公報

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、合成樹脂、特に、オレフィン系樹脂の表面への付着性を改善する樹脂

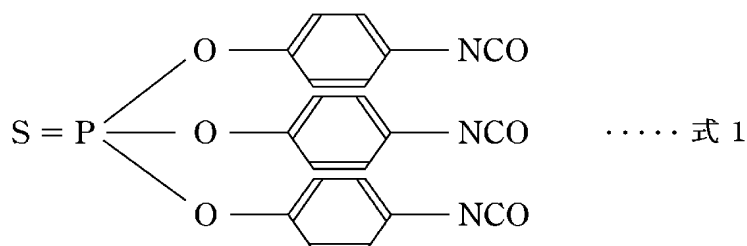
組成物並びにこの樹脂組成物を用いた樹脂溶液、塗料、接着剤及び印刷インキに関する。

#### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の樹脂組成物は、塩素含有率が10～50重量%である塩素化ポリオレフィン100重量部、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート0.01～10重量部及び有機ジイソシアネート化合物2～40重量部を含有することを特徴とする。
- [0009] 本発明の樹脂組成物を構成する、塩素含有率が10～50重量%である塩素化ポリオレフィンのベースとなるポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキセンなどの炭素数が2～10のオレフィンを単独で或いは共重合させて得られる重合体、上記オレフィンと、このオレフィンと共重合可能な単量体との共重合体などが挙げられ、ポリプロピレンが好ましい。なお、ポリオレフィンに上記オレフィンと共重合可能な単量体をグラフト重合させて、ポリオレフィンを変性してもよい。
- [0010] ここで、上述のオレフィンと共重合可能な単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸、無水マレイン酸などの酸無水物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのメタクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、酸無水物が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。
- [0011] そして、上記ポリオレフィンの塩素化は、例えば、ポリオレフィンを有機溶剤に溶解させてなる有機溶剤溶液、又は、ポリオレフィンを有機溶剤に分散させてなる有機溶剤分散液に、塩素ガスを吹き込むことによって行われる。
- [0012] 塩素化ポリオレフィンの塩素含有率は、10～50重量%に限定され、14～40重量%が好ましく、20～30重量%がより好ましい。これは、塩素化ポリオレフィンの塩素含有率が低いと、塗料、接着剤、印刷インキなどとの相溶性が低下する一方、高いと、樹脂組成物の耐熱性が低下し、塗料に含有させて用いた場合に塗料の焼き付けができなくなるからである。なお、塩素化ポリオレフィンの塩素含有率は、JIS K7229 塩素含有樹脂中の塩素の定量方法(酸素フラスコ燃焼法)に準拠して測定されたものをいう。
- [0013] 次に、本発明の樹脂組成物は、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェートを含

有しており、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェートは式1に示した構造式を有する。

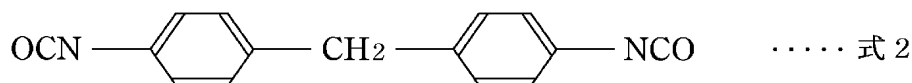
[0014] [化1]



[0015] 上記トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェートの樹脂組成物中における含有量は、塩素化ポリオレフィン100重量部に対して0.01~10重量部に限定され、0.5~5重量部が好ましく、0.5~4重量部がより好ましい。これは、少ないと、合成樹脂、特に、オレフィン系樹脂の表面への付着性を改善する効果が発現しない一方、多いと、樹脂組成物を保存しておくくとゲル化してしまうからである。

[0016] 更に、本発明の樹脂組成物を構成する有機ジイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を二つ有しておれば、特に限定されず、例えば、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ブタン-1,4-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート等が挙げられ、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(式2)が好ましい。

[0017] [化2]



- [0018] 又、有機ジイソシアネート化合物は、アクリルポリオール、アルキドポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール若しくはこれらポリオールの変性物、又は、これらの混合物などからなるポリオールと、上記有機ジイソシアネート化合物とを反応させて得られる、両末端にイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーであってもよい。
- [0019] 更に、有機ジイソシアネート化合物として、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体であるビュレット体やイソシアヌレート体、或いは、トリメチロールプロパンへのヘキサメチレンジイソシアネートの付加物を主成分とする有機ジイソシアネート化合物を用いてもよい。
- [0020] そして、有機ジイソシアネート化合物の樹脂組成物中における含有量は、塩素化ポリオレフィン100重量部に対して2～40重量部に限定され、3～30重量部が好ましい。これは、少ないと、合成樹脂、特に、オレフィン系樹脂の表面への付着性を改善する効果が発現しない一方、多いと、樹脂組成物を保存しておくでゲル化するからである。
- [0021] 本発明の樹脂組成物は、上記塩素化ポリオレフィン、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート及び有機ジイソシアネート化合物を溶媒に溶解させることによって得ることができる。このような溶媒としては、塩素化ポリオレフィン、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート及び有機ジイソシアネート化合物を溶解させることができれば、特に限定されず、例えば、トルエン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、酢酸エチルなどが挙げられる。なお、各化合物を異なる溶媒に別々に溶解させた後、これら得られた溶液を混合することによって樹脂組成物を作製してもよいし、一つの溶媒に各化合物を添加し溶解させて樹脂組成物を作製してもよい。
- [0022] 本発明の樹脂組成物を溶媒中に溶解させて得られる樹脂溶液において、樹脂組成物の含有量は、10～40重量%が好ましく、15～25重量%がより好ましい。これは、少ないと、樹脂溶液を多量に用いないと、合成樹脂、特に、オレフィン系樹脂の表面への付着性を改善する効果が発現せず、樹脂組成物の取り扱い性が低下することがある一方、多いと、樹脂溶液の粘度が上がって取り扱い性が低下したり或いは樹脂組成物を溶媒中に完全に溶解させることができないことがあるからである。

- [0023] 次に、本発明の樹脂組成物の使用要領について説明する。本発明の樹脂組成物は、汎用の塗料、印刷インキ、接着剤などに含有させて用いられ、又、本発明の樹脂組成物と、ポリオールとによってウレタン系樹脂塗料を構成することもできる。
- [0024] 本発明の樹脂組成物を含有させる塗料としては、従来から汎用の塗料であれば、特に限定されず、例えば、ウレタン系樹脂塗料、アクリル系樹脂塗料、セルロース誘導体塗料、アルキド樹脂塗料、不飽和ポリエステル樹脂塗料、アミノ樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、フェノール系樹脂塗料、オレフィン系樹脂塗料などが挙げられ、ウレタン系樹脂塗料、アクリル系樹脂塗料が好ましい。
- [0025] 上記ウレタン系樹脂塗料としては、従来から汎用されているものであれば、特に限定されず、例えば、加熱又は常温乾燥方法、蒸気アミン浸透法、蒸気アミン触媒噴霧方法などに用いられるものが挙げられる。
- [0026] 具体的には、ウレタン系樹脂塗料としては、例えば、ポリオールとポリイソシアネートとからなる二液型ウレタン樹脂塗料、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコールのポリイソシアネート付加物に代表される一液湿気硬化型ウレタン樹脂塗料などが挙げられる。
- [0027] なお、上記二液型ウレタン樹脂塗料を構成するポリオールとしては、例えば、アクリルポリオール、アルキドポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール若しくはこれらポリオールの変性物、又は、これらの混合物などが挙げられる。
- [0028] 又、上記二液型ウレタン樹脂塗料を構成するポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、イソポンジイソシアネート(IPDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメリックMDI、トリジンジイソシアネート(TODI)、ナフタレンジイソシアネート(NDI)若しくはこれらの水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、リジンジイソシアネート、又は、これらの混合物などが挙げられる。
- [0029] そして、ウレタン系樹脂塗料を構成するポリイソシアネートとして本発明の樹脂組成物を用い、本発明の樹脂組成物と、ウレタン系樹脂塗料に汎用されるポリオール(例えば、上述したポリオール)とによってポリウレタン系樹脂塗料を構成してもよい。
- [0030] 又、上記接着剤としては、汎用の接着剤であれば、特に限定されず、例えば、尿素

系接着剤、メラミン系接着剤、フェノール系接着剤、レゾルシノール系樹脂接着剤、エポキシ系樹脂接着剤、酢酸ビニル系樹脂接着剤、ウレタン系樹脂接着剤、アミド系樹脂接着剤、塩化ビニル系樹脂接着剤、ポリビニルアルコール系樹脂接着剤、アクリル系樹脂接着剤などが挙げられる。

[0031] 更に、上記印刷インキとしては、汎用の印刷インキであれば、特に限定されず、例えば、アマニ油型インキ、アマニ油ワニス、安全インキ、液晶カプセルインキ、オフ輪インキ、グロスインキ、蛍光インキ、ゲルニス、号外ニス、紫外線硬化型インキ、大豆油インキ、デルファイインキ、特練りインキ、凸版インキ、グラビアインキ、ヒートセットインキ、ブリキインキ、フレキシインキ、枚葉インキ、UVインキ、レジストインキ、オレフィン系樹脂インキ、ロジン変性フェノール系樹脂インキ、ウレタン系樹脂インキ、マレイン酸系樹脂インキ、スチレン-マレイン酸系樹脂インキ、アクリル系樹脂インキなどが挙げられる。

[0032] そして、上記樹脂組成物を添加して得られた塗料、接着剤、印刷インキ、或いは、上記樹脂組成物を用いて得られた塗料は、合成樹脂、特にオレフィン系樹脂に対して優れた付着性を有する。上記合成樹脂としては、特に限定されず、エチレン系樹脂、プロピレン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)などのオレフィン系樹脂;オレフィン系熱可塑性エラストマー;ポリ塩化ビニル;ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂などが挙げられる。

[0033] 上記エチレン系樹脂としては、例えば、エチレンの単独重合体、又は、エチレンを50重量%以上含有するエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が挙げられる。この $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテンなどが挙げられる。

[0034] 又、上記プロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレンの単独重合体、又は、プロピレンを50重量%以上含有するプロピレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が挙げられる。この $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテンなどが挙げられる。

[0035] 更に、オレフィン系熱可塑性エラストマーとは、常温でゴム弾性を示し、180℃以上の高温で可塑化されて各種の成形加工が可能なものであり、一般に、分子中にエン

トロピー弾性を有するゴム成分(ソフトセグメント)が、ポリエチレン、エチレンと少量のジエンとの共重合体、又はこれらが部分架橋されたもので構成されている一方、塑性変形を防止するための分子拘束成分(ハードセグメント)がポリプロピレンで構成されたものをいう。

### 発明の効果

- [0036] 本発明の樹脂組成物は、塩素含有率が10～50重量%である塩素化ポリオレフィン100重量部、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート0.01～10重量部及び有機ジイソシアネート化合物2～40重量部を含有することを特徴とし、この樹脂組成物を汎用の塗料に添加することによって、合成樹脂、特にオレフィン系樹脂の表面への付着性に優れた樹脂塗膜を形成することができる塗料を得ることができる。
- [0037] そして、上記樹脂組成物において、有機ジイソシアネート化合物が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである場合には、この樹脂組成物を塗料、印刷インキ、接着剤に添加することによって、合成樹脂、特にオレフィン系樹脂に対してより好適に用いることができる塗料、接着剤、印刷インキを得ることができる。
- [0038] 更に、本発明の樹脂組成物を接着剤に添加することによって、合成樹脂、特にオレフィン系樹脂に対する接着性に優れた接着剤を得ることができる。又、本発明の樹脂組成物を印刷インキに添加することによって、合成樹脂、特にオレフィン系樹脂に対する付着性に優れた印刷インキを得ることができる。
- [0039] 又、上記樹脂組成物と、ポリオールとからなるウレタン系樹脂塗料は、合成樹脂、特にオレフィン系樹脂の表面への付着性の優れた樹脂塗膜を形成することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0040] 以下に、実施例及び比較例を示すことにより、本発明を具体的に説明する。なお、本発明は下記実施例のみに限定されるものではない。
- [0041] (実施例1～8、比較例1～6)

塩素化ポリオレフィンとして、塩素化ポリプロピレン溶液1(日本製紙社製 商品名「スーパークロン892L」、塩素含有率:22重量%、塩素化ポリプロピレン1:20重量%、トルエン:56重量%、シクロヘキサン:24重量%)、塩素化ポリプロピレン溶液2(日本製紙社製 商品名「スーパークロン851L」、塩素含有率:19重量%、塩素化ポリブ



ロピレン2:20重量%、トルエン:56重量%、シクロヘキサン:24重量%)、又は、塩素化ポリプロピレン溶液3(東洋化成社製 商品名「ハードレン CY-9122」、塩素含有率:22重量%、塩素化ポリプロピレン3:20重量%、トルエン:80重量%)を、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート溶液(バイエルAG社製 商品名「Desmodur RFE」、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート:38重量%、酢酸エチル:62重量%)を、有機ジイソシアネート化合物として4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート溶液(フォーフロント社製 商品名「フロント#303」、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート:38重量%、ジクロロメタン:62重量%)、又は、変性ポリイソシアネート溶液(日本ポリウレタン社製 商品名「コロネートL」、変性ポリイソシアネート:75重量%、酢酸エチル:25重量%)を各化合物の量が表1又は表2に示した所定量(重量部)づつとなるように溶液を混合して均一になるように攪拌して、樹脂組成物を溶媒に溶解させてなる樹脂溶液を得た。

[0042] ここで、原料となった、塩素化ポリプロピレン溶液1, 2は、塩素化ポリプロピレンをトルエン及びシクロヘキサンからなる溶媒に溶解させたものであり、塩素化ポリプロピレン溶液3は、塩素化ポリプロピレンをトルエンに溶解させたものであり、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート溶液は、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェートを酢酸エチルに溶解させたものであり、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート溶液は、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをジクロロメタンに溶解させたものであり、変性ポリイソシアネートは、変性ポリイソシアネートを酢酸エチルに溶解させたものであった。

[0043] なお、表1及び表2に示した各化合物量(重量部)は、溶液から溶媒を除いた量、即ち、塩素化ポリプロピレン1~3、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び変性ポリイソシアネート自体の量(重量部)を示した。又、表1及び表2において「溶媒量」とは、樹脂溶液中の溶媒の全量(重量部)をいう。

[0044] [ウレタン系樹脂塗料]

ジオール化合物(関西ペイント社製 商品名「レタンPG80」)80重量部と、樹脂溶液20重量部とからなる二液型ウレタン系樹脂塗料を得た。

[0045] [アクリル系樹脂塗料]

アクリル系樹脂塗料(関西ペイント社製 商品名「マジクロン1000」)80重量部に樹脂溶液20重量部を添加した。

[0046] 上記樹脂溶液の貯蔵安定性、並びに、上記ウレタン系樹脂塗料及びアクリル系樹脂塗料を用いて下記の要領で付着性を測定し、その結果を表1及び表2に示した。

[0047] (貯蔵安定性)

樹脂溶液を25℃に保持された雰囲気下に2週間に亘って放置した後、樹脂溶液を目視観察し、下記基準に基づいて判断した。

◎・・・放置前後で変化はなかった。

○・・・ややゲル化した。

△・・・ゲル化した。

×・・・固化してしまった。

[0048] (付着性)

縦100mm×横50mm×厚み2mmのポリプロピレン板(ソフテック社製 商品名「ナチュラル」)の表面をトルエンを用いて油分を除去した。次に、上記ポリプロピレン板の表面に、塗布装置(RK PRINT-COAT INSTRUMENT LTD. 製 商品名「K コントロールコーター」、ワイヤー径310 $\mu$ m[密接巻、ウェット膜圧24 $\mu$ m])を用いて、塗布直後の塗膜が24 $\mu$ mとなるようにウレタン系樹脂塗料又はアクリル系樹脂塗料を塗布した後、ポリプロピレン板を100℃に保持した熱風乾燥機中に5分間に亘って放置して焼き付けを行った。

[0049] そして、焼き付けが終了してから24時間が経過した後にJIS K5600-5-6に準拠してクロスカット法に基づいて、塗膜の付着性を測定し、JIS K5600-5-6の表1試験結果の分類で規定された分類に従って下記基準に基づいて評価した。

[0050] 又、ポリプロピレン板の代わりに、オレフィン系熱可塑性エラストマー板(エーイーエス・ジャパン社製 商品名「サントプレーン8211-65」)を用いて同様の要領で塗膜の付着性を測定した。なお、表1, 2では、オレフィン系熱可塑性エラストマー板を「エラストマー板」と表記した。

[0051] ◎・・・試験結果の分類の「0」「1」であった。

○・・・試験結果の分類の「2」であった。

×・・・試験結果の分類の「3」「4」であった。

[0052] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
塩素化ポリプロピレン1(塩素含有率:22重量%)[重量部]	100	100	100	100	100	—	—	100
塩素化ポリプロピレン2(塩素含有率:19重量%)[重量部]	—	—	—	—	—	—	100	—
塩素化ポリプロピレン3(塩素含有率:22重量%)[重量部]	—	—	—	—	—	100	—	—
トリス(イソシアネートフェニル)フォスフェート[重量部]	1.6	1.6	1.4	4.5	0.8	1.5	1.6	1.5
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート[重量部]	15.3	31.3	3.9	14.8	16.4	14.5	15.3	—
変性ポリイソシアネート[重量部]	—	—	—	—	—	—	—	28.5
溶媒量[重量部]	427.6	453.7	408.6	431.5	428.1	426.1	427.6	411.9
樹脂組成物の含有量[重量%]	21.5	22.7	20.5	21.7	21.5	21.4	21.5	24.0
貯蔵安定性	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
付着性	ウレタン系樹脂塗料	ポリプロピレン板	◎	○	○	◎	○	○
			◎	○	○	◎	○	○
	アクリル系樹脂塗料	ポリプロピレン板	◎	○	○	◎	○	○
		エラストマー板	◎	○	○	◎	○	○

[0053] [表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
塩素化ポリプロピレン1(塩素含有率:22重量%)[重量部]	100	100	—	100	100	100
塩素化ポリプロピレン2(塩素含有率:19重量%)[重量部]	—	—	—	—	—	—
塩素化ポリプロピレン3(塩素含有率:22重量%)[重量部]	—	—	—	—	—	—
トリス(イソシアネートフェニル)オホスフェート[重量部]	—	10.2	100	0.1	1.8	17.2
4,4'-ジフェニルメタジイソシアネート[重量部]	14.3	—	10	1.8	47.8	16.9
変性ポリイソシアネート[重量部]	—	—	—	—	—	—
溶媒量[重量部]	423.3	416.6	179.5	403.1	480.9	455.6
樹脂組成物の含有量[重量%]	21.3	20.9	38.0	20.2	23.7	22.7
貯蔵安定性	◎	△	◎	◎	×	×
付着性	ケトン系樹脂塗料	ポリプロピレン板	×	×	×	×
		エラストマー板	×	×	×	×
	アクリル系樹脂塗料	ポリプロピレン板	×	×	×	×
		エラストマー板	×	×	×	×

## 産業上の利用可能性

[0054] 本発明は、合成樹脂、特に、オレフィン系樹脂の表面への付着性を改善する樹脂組成物並びにこの樹脂組成物を用いた樹脂溶液、塗料、接着剤及び印刷インキであり、自動車用途、電器製品用途、建築材料用途などの種々の用途に好適に用いることができる。

## 請求の範囲

- [1] 塩素含有率が10～50重量％である塩素化ポリオレフィン100重量部、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート0.01～10重量部及び有機ジイソシアネート化合物2～40重量部を含有することを特徴とする樹脂組成物。
- [2] 塩素化ポリオレフィンの塩素含有率が14～40重量％であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。
- [3] 塩素化ポリオレフィンの塩素含有率が20～30重量％であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。
- [4] 塩素化ポリオレフィン100重量部に対してトリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェートが0.5～5重量部含有されていることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。
- [5] 塩素化ポリオレフィン100重量部に対して有機ジイソシアネート化合物が3～30重量部含有されていることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。
- [6] 有機ジイソシアネート化合物が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。
- [7] 請求項1に記載の樹脂組成物を含有することを特徴とする塗料。
- [8] 請求項1に記載の樹脂組成物を溶媒に溶解させてなり、上記樹脂組成物を10～40重量％含有することを特徴とする樹脂溶液。
- [9] 請求項1に記載の樹脂組成物と、ポリオールとからなるウレタン系樹脂塗料。
- [10] 請求項1に記載の樹脂組成物を含有することを特徴とする接着剤。
- [11] 請求項1に記載の樹脂組成物を含有することを特徴とする印刷インキ。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019925

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C08L23/28**(2006.01), **C08K5/29**(2006.01), **C08K5/521**(2006.01), **C09D11/02**(2006.01), **C09D123/28**(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**C08L23/28**(2006.01), **C08K5/29**(2006.01), **C08K5/521**(2006.01), **C09D11/02**(2006.01), **C09D123/28**(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-79789 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 22 March, 1994 (22.03.94), Full descriptions	1-11
A	JP 10-251594 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), Full descriptions	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 December, 2005 (05.12.05)

Date of mailing of the international search report  
24 January, 2006 (24.01.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2005/019925

JP 6-79789 A	1994.03.22	JP 3421754 B2	2003.06.30
JP 10-251594 A	1998.09.22	WO 9840438 A1	1998.09.17
		JP 11-107171 A1	1999.04.20
		KR 2000010936 A	2000.02.25
		US 6245695 B1	2001.06.12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <b>C08L23/28</b> (2006.01), <b>C08K5/29</b> (2006.01), <b>C08K5/521</b> (2006.01), <b>C09D11/02</b> (2006.01), <b>C09D123/28</b> (2006.01)		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <b>C08L23/28</b> (2006.01), <b>C08K5/29</b> (2006.01), <b>C08K5/521</b> (2006.01), <b>C09D11/02</b> (2006.01), <b>C09D123/28</b> (2006.01)		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-79789 A (日本石油化学株式会社) 1994. 03. 22, 全明細書	1-11
A	JP 10-251594 A (ダイセル化学工業株式会社) 1998. 09. 22, 全明細書	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 05. 12. 2005	国際調査報告の発送日 24. 01. 2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 三谷 祥子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9362



国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 5 / 0 1 9 9 2 5

JP 6-79789 A	1994. 03. 22	JP 3421754 B2	2003. 06. 30
JP 10-251594 A	1998. 09. 22	WO 9840438 A1	1998. 09. 17
		JP 11-107171 A1	1999. 04. 20
		KR 2000010936 A	2000. 02. 25
		US 6245695 B1	2001. 06. 12